

524,480

Reg PCT/PTO 11 FEB 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/014659 A1

- (51) 国際特許分類: B41M 5/00, B41J 2/01 吉田 義雄 (YOSHIDA, Yoshio) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 遠藤 昭一 (ENDO, Shoichi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 藤本 貴之 (FUJIMOTO, Takayuki) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010273
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 12 日 (12.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-234700 2002 年 8 月 12 日 (12.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 1-4-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 登 (KONDO, Noboru) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 赤尾 謙一郎, 外 (AKAO, Kenichiro et al.); 〒104-0031 東京都 中央区 京橋 3-3-4 京橋日英ビル 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK-JET RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: インクジェット記録媒体

(57) Abstract: An ink-jet recording medium which comprises a substrate and one or more ink-receiving layers each comprising a pigment and a binder. Of the ink-receiving layers, at least the outermost layer contains a cationic pigment as the pigment and further contains a cationic fluorescent brightener of the bis(triazinylamino)stilbenedisulfonic acid derivative type. The recording medium has a surface whiteness of 90% or higher in terms of ISO whiteness as provided for in JIS P8148.

(57) 要約: 支持体上に顔料と結着剤から構成されるインク受理層を少なくとも 1 層以上設けたインクジェット記録媒体。前記インク受理層のうち、少なくとも最外層のインク受理層の顔料はカチオン性顔料であり、また、前記最外層のインク受理層中にはカチオン性ビス (トリアジニルアミノ) スチルベンジルスルホン酸誘導体型蛍光増白剤が含有されている。更に、表面の白色度は、JIS P8148 に定められる ISO 白色度として 90% 以上である。

WO 2004/014659 A1

明 細 書

インクジェット記録媒体

5 技術分野

本発明はインクジェット記録媒体に関し、特に染料インクを用いた印字に適し、高い光沢感と白色度が得られると共に、記録画像の耐光性が良好であるインクジェット記録媒体に関する。

10 背景技術

一般にインクジェット記録方式は、種々の機構によりインクの小滴を吐出し、記録媒体上に付着させることにより、ドットを形成し記録を行うものであるが、ドットインパクトタイプの記録方式に比べて騒音がなく、またフルカラー化が容易である上、高速印字が可能であるなどの利点がある。一方、インクジェット記録に使用されるインクは、通常直接染料や酸性染料などを用いた水性インクであるため乾燥性が悪いという欠点がある。

最近では高解像度のデジタルビデオ、デジタルカメラ、スキャナーおよびパーソナルコンピュータの普及により高精細の画像を取り扱う機会が多くなり、これらのハードコピーをインクジェットプリンターで出力する事が多くなっている。これに伴い記録媒体に対しても要求特性が多様化してきており、中でも高い光沢感と白色度を有する記録媒体の要望が高くなってきている。

このようなインクジェット記録方式に用いられるインクジェット記録媒体に要求される特性として、インク乾燥速度が速いこと、印字濃度が高いこと、インクの溢れや滲みがないこと、更に、インクを吸収することにより用紙が波打ちしないこと等が挙げられる。これらの特性を満たした高画質のインクジェット記録媒体を、キャストコート法により製造する方法は、特開昭62-95285号、特開昭63-264391号、特開平2-274587号、特開平5-59694号公報等で既に提案されている。

これらの製造方法は、何れも非カチオン性顔料である合成シリカを主成分とす

る顔料、及び結着剤とからなるインク受理層を、未乾燥の湿潤状態にあるうちに加熱された鏡面仕上げ面に圧着して鏡面を写し取ると同時に乾燥させ、インクジェット記録媒体を得るものであるが、これらの場合には最表層の光沢感が低かった。

- 5 また、一般にアルミナゾルと呼ばれるアルミナ水和物を含むカチオン性顔料を用いた記録媒体として、例えば特開平5-124330号公報、特開平6-79967号公報、特開平11-91238号公報に開示されている。しかしながら、カチオン性顔料を使用すると非カチオン性顔料と比較して高い光沢感を得ることが容易になるだけでなく、インクジェット記録に使用されるインクは一般的に
- 10 アニオン性の染料を使用しているため、カチオン性顔料を使用するとインクの定着性が良好であるという特徴がある。一方、インクジェット記録媒体の白色度を向上させる蛍光増白剤も一般的にアニオン性であるので、高い白色度を得ることを目的としてインク受理層用塗工液にアニオン性蛍光増白剤を添加すると、塗工液中のカチオン性顔料が凝集し、塗工液の安定性が著しく低下してインクジェット
- 15 記録媒体を得ることが困難になるという問題があった。また、カチオン性顔料とアニオン性蛍光増白剤を併用すると、インクジェット記録による記録画像の耐光性が低下し、記録画像の変色が大きくなるという欠点があった。

- アニオン性蛍光増白剤と異なり、カチオン性顔料と併用してもインク受理層用塗工液の安定性が低下しないカチオン性蛍光増白剤を用いた記録媒体は、特開昭
- 20 59-52689号公報等を開示されているが、これらで使用されているカチオン性ベンゾイミダゾール型誘導体、カチオン性クマリン型誘導体、及びカチオン性アミノクマリン型誘導体等のカチオン性蛍光増白剤は、記録媒体の増白効果が低く、高い白色度を得ることが出来なかった。また、これらの場合にはアニオン性蛍光増白剤の場合と同様に、カチオン性顔料と併用するとインクジェット記録
- 25 による記録画像の耐光性が低下し、記録画像の変色が大きくなるという欠点があった。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく顔料及び蛍光増白剤について鋭意研究した結果、少なくとも最外層のインク受理層にカチオン性顔料と特定の構造を有するカチオン性蛍光増白剤とを併用することにより、得られたインクジェット記

録媒体が高い光沢感と白色度を同時に有すると共に、記録画像の耐光性が良好であるインクジェット記録媒体を得ることに成功し、本発明に到達した。

従って、本発明の目的は、インクジェット記録特性が良好であるだけでなく、高い光沢感と白色度が得られると共に、記録画像の耐光性が良好であるインクジェット記録媒体を提供することにある。

発明の開示

すなわち本発明は、顔料と結着剤から構成されるインク受理層を支持体上に少なくとも1層以上設けたインクジェット記録媒体であって、前記インク受理層のうち、少なくとも最外層のインク受理層中の前記顔料がカチオン性顔料であると共に、該インク受理層中にカチオン性ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤が含有され、表面の白色度がJ I S P 8 1 4 8 に定められるI S O白色度として90%以上であることを特徴とするインクジェット記録媒体である。

本発明においては、特に、表面の光沢度がJ I S Z 8 7 4 1に定められる20度鏡面光沢度として15%以上であることが好ましく、前記最外層のインク受理層におけるカチオン性顔料がアルミナ化合物であることが好ましい。前記最外層のインク受理層における結着剤はポリビニルアルコールを含有することが好ましく、前記最外層のインク受理層が、透気性を有する基材上に、アルミナ化合物及びポリビニルアルコールを含有する塗工液を塗布してインク受理層を設け、前記インク受理層が湿潤状態にあるうちに前記インク受理層上にポリビニルアルコールを凝固する作用を持つ処理液を塗布した後、前記インク受理層が湿潤状態にあるうちに加熱した鏡面ドラムの表面に該インク受理層を圧着して乾燥する、いわゆる凝固法キャストコート法によって設けられ、インク受理層表面が光沢を有することが好ましい。

また、前記最外層のインク受理層におけるアルミナ化合物は γ 型結晶形アルミナであることが好ましく、該 γ 型結晶形アルミナの平均粒子径は $1.0\mu\text{m}\sim 3.5\mu\text{m}$ であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

(支持体)

本発明で使用する支持体としては、透気性支持体、非透気性支持体のいずれでも用いることが出来るが、透気性支持体の方がキャストコート法により高い光沢感
5 感を付与することが容易であるので好ましい。

透気性支持体としては、特に紙（塗工紙、未塗工紙等）が好ましい。該紙の原料パルプとしては、化学パルプ（針葉樹の晒または未晒クラフトパルプ、広葉樹の晒または未晒クラフトパルプ等）、機械パルプ（グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等）、脱墨パルプ等を、単独または任意
10 の割合で混合して使用することが可能である。

前記紙のpHは、酸性、中性、アルカリ性のいずれでも良い。また、紙中に填料を含有させると紙の不透明度を向上させることが出来るため、填料を含有させることが好ましい。填料としては、水和珪酸、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレイ、炭酸カルシウム、酸化チタン、合成樹脂填料等の公知の填料を使用
15 することができる。紙中填料として含有させることにより支持体の白色度を大きく向上させ、高い白色度を有するインクジェット記録媒体を得ることが容易になるという観点から、特に酸化チタン、カオリン及び炭酸カルシウムが好ましく、特に白色度の向上を大きくするという観点から酸化チタンが最も好ましい。

非透気性支持体としては、プラスチック樹脂フィルム支持体、あるいは紙の少なくとも片面をプラスチック樹脂フィルムで被覆した支持体が挙げられる。プラスチック樹脂フィルム支持体としては、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、セルローストリアセテートフィルム、ポリスチレンフィルム等が挙げられる。プラスチック樹脂フィルムで被覆した支持体
20 としては、好ましくは木材パルプを主原料とし、必要に応じて、ポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を加えて抄紙される原紙の、少なくとも片面にポリオレフィン樹脂を被覆したものが挙げられる。被覆するポリオレフィン樹脂としては、特にポリエチレンが好ましい。

(顔料)

本発明におけるインク受理層に含まれる顔料としては、アルミナやアルミナ水

和物、アルミナゾル、コロイダルアルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、二酸化チタン、クレー、酸化亜鉛等のカチオン性顔料や非カチオン性顔料が挙げられる。これらは単独又は併用して用いることができるが、少なくとも最外層のインク受理層に含まれる顔料は、得られたインクジェット記録媒体が高い光沢感を有するように、アルミナやアルミナ水和物、アルミナゾル、コロイダルアルミナ等のカチオン性顔料である必要がある。また、シリカ等の非カチオン性顔料も、顔料分散液中にカチオン性物質を添加した後、再分散するなどしてカチオン性を付与することにより、カチオン性顔料として使用することができる。なお、カチオン性顔料とは、水に分散するとそのスラリーがカチオン性となる顔料を意味する。

カチオン性顔料としては、前記したアルミナやアルミナ水和物に代表されるアルミナ化合物が好ましく、特にキャストコート法により高い光沢感を得ることが容易である γ 型結晶形のアルミナが好ましい。本発明でいう γ 型結晶形アルミナは、公知の方法で製造された擬ベーマイトまたはベーマイトを400℃～900℃の温度で加熱、焼成することによって得られる。このようにして製造された γ 型結晶形アルミナは、粉碎及び分級により、所望の粒径を有し所望の粒度分布範囲に入るように調整される。

γ 型結晶形アルミナの結晶構造は微少な鱗片状であるため、キャストコート法において加熱した鏡面ドラムとの密着性が高く、ドラム表面の鏡面を写し取ることが容易である。また、透明性が高いのでインクジェット記録した際の発色性が高くなる。本発明に使用される γ 型結晶形アルミナの平均粒子径は8 μm 以下であることが好ましく、更に好ましくは1.0 μm ～3.5 μm 、特に好ましくは2.0 μm ～3.0 μm である。平均粒子径が8 μm を越えると、キャストコート法において加熱した鏡面ドラム表面の鏡面を十分に写し取ることが出来なくなり、光沢感の高い記録媒体を得ることが出来なくなることがある。また、平均粒子径が1.0 μm 未満であると、光沢感の高い記録媒体を得ることは可能であるが、インクジェットプリンターで記録した際のインク吸収性が低下する傾向がある。なお、上記の平均粒子径はレーザー回折・散乱法で測定する。

(蛍光増白剤)

本発明において、少なくとも最外層のインク受理層に含ませる蛍光増白剤は、得られたインクジェット記録媒体の表面に、J I S P 8 1 4 8 に定められる I S O 白色度として 9 0 % 以上である高い白色度を持たせるために、カチオン性ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤であることが必要である。

本発明のカチオン性ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤としては、ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤それ自体がカチオン性を示すものの他、アニオン性ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤と 4 級アンモニウム基とを含むポリマーであって、ポリマー全体がカチオン性を示すものも含む。このカチオン性ポリマーの場合、カチオン性ポリマーにおける、4 級アンモニウム基に対する対イオンが、アニオン性ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤のアニオン基である水溶液（水溶液としてはカチオン性を示す）であると、安定性に優れる点で好ましい。

本発明においては、上記したカチオン性ポリマーの水溶液として、特表 2 0 0 2 - 5 1 8 5 6 8 号公報に記載されているもの、つまり、ポリマーのヘテロ原子鎖構成成分又は環構成成分として塩形態の 4 級アンモニウム基を含むポリカチオンポリマーの水溶液であって、4 級カチオン基に対する対イオンの一部が、少なくとも 1 つのアニオン基を含むアニオン蛍光増白剤のアニオン基である水溶液を使用することが特に好ましい。

ここで、カチオン性ポリマーに含まれるアニオン性ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤としては、上記特表 2 0 0 2 - 5 1 8 5 6 8 号公報の実施例 1 ~ 1 2（同公報の段落 0 0 4 1 ~ 0 0 4 9）に記載されている化学式（化 5 ~ 化 1 2）に示される化合物、及び実施例 1 3 ~ 1 6（同公報の段落 0 0 5 0 ~ 0 0 5 3）に記載されている化合物が例示される。

インクジェット記録媒体に要求される白色度等に応じて、最外層のインク受理層と共に、最外層以外のインク受理層にも、この蛍光増白剤を用いることができる。最外層以外のインク受理層においては、ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、クマリン誘導体、アミノ

クマリン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体等、公知の蛍光増白剤を単独又は併用して用いることができる。なお、カチオン性蛍光増白剤とは、水に溶解もしくは分散すると、その溶液もしくはスラリーがカチオン性となる蛍光増白剤を意味する。

- 5 最外層のインク受理層中のカチオン性ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤の配合量は、カチオン性顔料 100 重量部に対して 0.2 重量部～4 重量部であることが好ましい。配合量を多くすると配合量に対する増白効果が小さくコストアップになる上に、画像耐光性が低下する傾向がある。配合量が少ないと白色度が向上しない。

10 （結着剤）

- 本発明におけるインク受理層に含まれる結着剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、酸化澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、スチレンーアクリル樹脂及びその誘導体、スチレンーブタジエン樹脂ラテックス、アクリル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、塩化ビニル樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、尿素樹脂エマルジョン、アルキッド樹脂エマルジョン及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらを単独又は併用して用いることができる。
- 15

- 特に、インク受理層が湿潤状態にあるうちに結着剤を凝固させる作用を持つ処理液を塗布した後、該インク受理層を加熱した鏡面に圧着し、光沢を付与するキャストコート法によりインク受理層を設ける場合には、結着剤としてはポリビニルアルコールを使用することが好ましい。この場合、本発明の効果を損なわない程度に他の結着剤を併用することもできる。ポリビニルアルコールは前記処理液と十分に反応すれば良く、その範囲で鹸化度や重合度を適宜選択して用いることが出来る。
- 20
- 25

また、インク受理層中の結着剤の配合量は、顔料 100 重量部に対して、5 重量部～30 重量部であることが好ましいが、必要なインク受理層強度が得られる限り、特に限定されるものではない。インク受理層強度を向上させるという観点から、ポリビニルアルコールが全結着剤の 30 重量%以上含有されていることが

好ましい。特に凝固法キャストコート法にてインク受理層を設ける場合には、ポリビニルアルコールが全結着剤中の50重量%以上含有されていることが好ましい。

(インク受理層処理液)

- 5 インク受理層が湿潤状態にあるうちに結着剤を凝固させる作用を持つ処理液を塗布した後、該インク受理層を加熱した鏡面に圧着して光沢を付与するキャストコート法によりインク受理層を設ける場合、前記した如く、インク受理層に含まれる結着剤はポリビニルアルコールであることが好ましい。結着剤としてポリビニルアルコールを使用した場合のインク受理層処理液としては、ポリビニルアルコールを凝固させる作用を持つ化合物を含有する水溶液であればいずれのものも使用することができるが、特に、ホウ酸とホウ酸塩とを含有する処理液が好ましい。また、ホウ酸塩とホウ酸を混合して使用すると、ホウ酸単独の場合よりも水に対するホウ酸の溶解度が向上し、ポリビニルアルコールの凝固状態の調整がしやすくなるため、高い光沢感を有するインクジェット記録用のキャストコート紙
- 10 を得ることが容易になる。なお、インク受理層処理液を塗布する際にインク受理層が乾燥状態である、いわゆるリウエットキャストコート法などでは鏡面ドラム表面を写し取ることが難しく、表面に微小な凹凸が多くなり高い光沢感を得にくい。

- インク受理層処理液中には、ホウ酸塩とホウ酸を無水物換算後の重量比で0.25/1～2/1の範囲で用いることが特に好ましい。ホウ酸塩/ホウ酸の配合比が0.25/1未満では、ホウ酸の割合が多くなりすぎてインク受理層中のポリビニルアルコールの凝固の状態が柔らかくなりすぎるため、インク受理層処理液付与ロールに軟凝固のインク受理層が付着し、良好な湿潤状態のインク受理層を得ることが出来ないことがある。一方、ホウ酸塩/ホウ酸の配合比が2/1を
- 20 越えるとインク受理層中のポリビニルアルコールの凝固の状態が固くなるため、キャストコート紙表面の光沢感が低くなると共に、光沢ムラを生じることがある。

本発明で用いられるホウ酸塩としては、例えばホウ砂、オルトホウ酸塩、二ホウ酸塩、メタホウ酸塩、五ホウ酸塩、および八ホウ酸塩等があるが、特に限定さ

れるものではない。入手しやすいことと低コストの点でホウ砂を用いることが好ましい。インク受理層処理液中のホウ酸塩及びホウ酸の濃度は、必要に応じて適宜調整できる。インク受理層処理液中のホウ酸塩及びホウ酸の濃度が高くなるとポリビニルアルコールの凝固が強くなり、光沢感が劣る傾向にあると共に、処理液中に結晶が析出しやすくなり、インク受理層処理液の安定性が悪くなることがある。

(剥離剤)

インク受理層が湿潤状態にあるうちに結着剤を凝固する作用を持つ処理液を塗布した後、加熱した鏡面に圧着して光沢を付与するというキャストコート法によりインク受理層を設ける場合、インク受理層およびインク受理層処理液には、必要に応じて剥離剤を添加することが出来る。添加する剥離剤の融点は90～150℃であることが好ましく、特に95～120℃であることが好ましい。上記の範囲であると、剥離剤の融点が鏡面仕上げの金属表面温度とほぼ同等であるため、剥離剤としての能力が最大限に発揮される。剥離剤は、上記特性を有している限り特に限定されるものではない。特に好ましい剥離剤としてはポリエチレン系のワックスエマルジョンがあげられる。

(塗工方法)

本発明で使用するインク受理層を形成する塗工液及びインク受理層処理液には、必要に応じて顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、カチオン性インク定着剤等を適宜添加することができる。

支持体上に塗工液を塗布する方法は、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、キスコーター、スクイズコーター、カーテンコーター、ダイコーター、バーコーター、グラビアコーター、コンマコーター等の公知の塗工機を用いて塗工する方法の中から適宜選択して使用することができる。インク受理層処理液を塗布する方法としては、ロール方式、スプレー方式、及びカーテン方式等があげられるが、これらに限定されるものではない。

(塗工量)

インク受理層の塗工量は、支持体の表面を覆うことが出来ると共に十分なイン

ク吸収性が得られる範囲で任意に調整することができるが、印字濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、片面当たり、固形分換算で $5 \sim 40 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。インク受理層の塗工量が 5 g/m^2 未満であると、インク吸収性が良好な支持体を使用してもインク吸収性が不足し、高精細の印字画像を得ることが困難になることがある。また、 40 g/m^2 を超えると、結着剤の沈降等によりインク受理層表面の強度が低下したり、インク受理層表面に亀裂が入りやすくなり光沢感が低下したりすることがある。

(実施例)

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。又、特に断らない限り、以下に記載する「部」及び「%」は、それぞれ固形分の「重量部」及び「重量%」を表す。ただし、蛍光増白剤は製品（液体）そのものの配合量である。

実施例 1.

叩解度 285 ml の広葉樹晒クラフトパルプ（L-BKP） 100 部からなるパルプスラリーに、酸化チタン 20 部、硫酸アルミニウム 1.10 部、合成サイズ剤 0.1 部、及び歩留向上剤 0.02 部を添加し、抄紙機で抄紙し、片面当りの固形分で 2.5 g/m^2 となるようにデンプンを両面に塗布して、坪量 142 g/m^2 の支持体を得た。

この支持体に、ブレードコーターを用い、固形分で塗工量が 8 g/m^2 となるように下記のインク受理層用塗工液Aを片面に塗工し、 140°C で送風乾燥した。次いで、インク受理層用塗工液Aを塗工した面に、ロールコーターを用いて、下記のインク受理層用塗工液Bを固形分換算で 20 g/m^2 塗工し、インク受理層が湿潤状態にあるうちに、インク受理層処理液を用いて凝固させた。次に、プレスロールを介して、湿潤状態にあるインク受理層を加熱された鏡面仕上げ面に圧着して鏡面を写し取り、 170 g/m^2 のインクジェット記録媒体を得た。

インク受理層用塗工液A

- ・顔料：合成シリカ（ファインシールX-37：株式会社トクヤマ社製の商品名） 100 部
- ・結着剤1：スチレン-ブタジエン樹脂ラテックス（LX438C：住友化学工

業株式会社製の商品名) 5部

・結着剤2:ポリビニルアルコール(PVA117:株式会社クラレ製の商品名)
20部

・サイズ剤(ポリマロン360:荒川化学工業株式会社製の商品名) 5部

5 ・固形分濃度20%

インク受理層用塗工液B:

・カチオン性顔料:γ型結晶形アルミナ(UA5605:昭和電工株式会社製の商品名、平均粒子径2.8μm) 100部

10 ・蛍光増白剤:カチオン性ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸
誘導体型 蛍光増白剤(リユーコファーFTSリキッド(固形分47%溶液):ク
ラリアントジャパン株式会社製の商品名) 4部

・結着剤1:ポリビニルアルコール(PVA224:株式会社クラレ社製の商品
名) 10部

15 ・結着剤2:ウレタン樹脂エマルジョン(F8570 D2:第一工業製薬株式
会社製の商品名) 5部

・消泡剤0.2部

・固形分濃度28%

インク受理層処理液:

・ホウ砂 1.5%(無水物換算)

20 ・ホウ酸 3.0%

・離型剤(FL-48C:東邦化学工業株式会社製の商品名) 0.2%

・固形分濃度4.7%

実施例2.

25 実施例1におけるインク受理層用塗工液Bで使用した、リユーコファーFTS
リキッドの配合量を2部としたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェ
ット記録媒体を得た。

実施例3.

実施例1におけるインク受理層用塗工液Bで使用した、リユーコファーFTS
リキッドの配合量を0.5部としたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジ

ェット記録媒体を得た。

実施例 4.

実施例 1 におけるインク受理層用塗工液 B で使用した、リユーコファー F T S
5 リキッドの配合量を 8 部としたこと以外は、実施例 1 と同様にインクジェ
ット記録媒体を得た。

実施例 5.

実施例 1 におけるインク受理層用塗工液 B で使用した、リユーコファー F T S
リキッドの配合量を 10 部としたこと以外は、実施例 1 と同様にインクジェ
ット記録媒体を得た。

10 実施例 6.

実施例 1 におけるインク受理層用塗工液 B で使用した、カチオン性顔料として
、 γ 型結晶形アルミナの代わりにカチオン性を付与したシリカ（サイロジェット
703C：グレースジャパン株式会社製の商品名）を使用し、インク受理層塗工
液の固形分濃度を 17% としたところ以外は、実施例 1 と同様にインクジェ
15 ット記録媒体を得た。

実施例 7.

実施例 1 における支持体に使用した酸化チタン 20 部の代わりに、タルク 15
部を配合したところ以外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録媒体を得た
。

20 実施例 8.

実施例 1 におけるインク受理層用塗工液 A にアニオン性蛍光増白剤（カヤホー
ル P A S リキッド：日本化薬株式会社製の商品名）を 10 部配合し、インク受理
層用塗工液 B のリユーコファー F T S リキッドの配合量を 0.5 部としたこと以
外は、実施例 1 と同様にインクジェット記録媒体を得た。

25 実施例 9.

実施例 1 で使用したインク受理層塗工液 A を塗工せず、インク受理層塗工液 B
の塗工量を固形分で 28 g/m^2 としたところ以外は、実施例 1 と同様にイン
クジェット記録媒体を得た。

実施例 10.

原紙両面をポリエチレンで被覆した 140 g/m^2 の支持体上に、下記のインク受理層用塗工液Cを、片面に固形分で塗工量が 30 g/m^2 となるように、ダイコーターを用いて塗工し、 40°C で送風乾燥して 170 g/m^2 のインクジェット記録媒体を得た。

5 インク受理層用塗工液C

・カチオン性顔料：アルミナゾル（AS-2：触媒化成工業株式会社製の商品名） 100部

・蛍光増白剤：カチオン性ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤（リユーコファーFTSリキッド：クラリアントジャパン株式会社製の商品名） 4部

・結着剤1：ポリビニルアセタール（エスレックKW-1：積水化学工業株式会社製の商品名） 10部

・結着剤2：ポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-17：日本合成化学工業株式会社製の商品名） 5部

15 ・消泡剤O. 2部

・固形分濃度11%

比較例1.

実施例1におけるインク受理層用塗工液Bで用いたカチオン性顔料の代わりに、非カチオン性顔料である合成シリカ（ファインシールX-37：株式会社トクヤマ社製の商品名）を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

比較例2.

実施例1におけるインク受理層用塗工液Bで用いた蛍光増白剤の代わりに、アニオン性蛍光増白剤（カヤホールPASリキッド：日本化薬株式会社製の商品名）を用いたところ、インク受理層用塗工液Bの増粘が著しく、塗工が不可能であったためインクジェット記録媒体を得ることができなかった。

比較例3.

実施例1におけるインク受理層用塗工液Bで用いた蛍光増白剤の代わりに、アニオン性蛍光増白剤（リユーコファーNSリキッド：クラリアントジャパン株式

会社製の商品名)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

比較例4.

5 実施例1におけるインク受理層用塗工液Bで用いた蛍光増白剤の代わりに、カチオン性ベンゾイミダゾール誘導体型蛍光増白剤(ユビテックスBACリキッド:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製の商品名)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

比較例5.

10 実施例1におけるインク受理層用塗工液Bで用いたリユーコファーFTSリキッドを配合しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

比較例6.

15 実施例1におけるインク受理層用塗工液Aにアニオン性蛍光増白剤(カヤホールPASリキッド:日本化薬株式会社製の商品名)を10部配合し、インク受理層用塗工液Bで用いたリユーコファーFTSリキッドを配合しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

20 実施例1~10、比較例1、及び3~6で得られたインクジェット記録媒体の光沢感、白色度、並びにインクジェット記録試験を、以下の方法で行った。結果は表1にまとめた通りである。なお、表中の評価記号が○~△である場合は、特に問題なく使用することが可能である。

(1) 光沢感

JIS Z 8741の方法に準じて、インクジェット記録媒体のインク受理層表面の20度鏡面光沢度を測定した。20度鏡面光沢度が15%以上であれば高い光沢感を有している。

25 (2) 白色度

JIS P 8148の方法に準じて、インクジェット記録媒体のインク受理層表面のISO白色度を測定した。ISO白色度が90%以上であれば、高い白色度を有している。なお、試験片への照射光に含まれる紫外光量はCIEイルミナントCに相当するように調整し、紫外光を含む測定における測定値をISO白色

度とした。

(3) インクジェット記録試験

記録試験は、インクジェットプリンター（PM-950C：セイコーエプソン株式会社製の商品名）を用いて所定のパターンを記録し、下記の基準によって評価した。

a 印字濃度

ブラック、シアン、マゼンタ、イエローのベタ画像パターンの濃度をマクベス濃度計（RD915：Macth社製の商品名）で測定し、測定値の合計を印字濃度とした。

b インク吸収性（ブリーディング）

レッド（マゼンタとイエローの混色）とグリーン（シアンとイエローの混色）のベタ画像が隣接するパターンを印字し、その境界部における滲み（ブリード）を、下記の基準によって目視で評価した。レッドとグリーンの境界部の滲み（ブリード）は黒色となり、より厳密な評価ができる。

○：境界部で滲みが全く認められない

△：境界部で滲みが多少認められる

×：境界部で滲みが著しく認められる

c 記録画像耐光性

マゼンタのベタ画像パターンを、キセノンウェザーメーター（SC-700-WN：スガ試験機株式会社製の商品名）を用いて24時間処理した後の濃度をマクベス濃度計（RD915：Macth社製の商品名）で測定し、処理前の濃度を基準とした残存率を、下記の基準によって評価した。

○：濃度残存率80%以上

△：濃度残存率70%以上80%未満

×：濃度残存率70%未満

(表 1)

実施例	塗工液 A		塗工液 B 又は C		光沢感 20度鏡面 光沢度 (%)	白色度 ISO 白色度 (%)	印字濃度 4 色合計	インク 吸収性	画像 耐光性
	蛍光増白剤	配合 量	顔料	蛍光増白剤					
実施例 1	—	—	UA5605	リュウコフア-FTSリキット*	4.0	29.8	95.8	8.18	○
実施例 2	—	—	UA5605	リュウコフア-FTSリキット*	2.0	29.8	94.2	8.22	○
実施例 3	—	—	UA5605	リュウコフア-FTSリキット*	0.5	30.0	90.9	8.26	○
実施例 4	—	—	UA5605	リュウコフア-FTSリキット*	8.0	29.1	100.6	8.11	○
実施例 5	—	—	UA5605	リュウコフア-FTSリキット*	10.0	28.5	101.1	8.05	△
実施例 6	—	—	サイロジエット 703C	リュウコフア-FTSリキット*	4.0	15.8	95.1	7.74	○
実施例 7	—	—	UA5605	リュウコフア-FTSリキット*	4.0	25.2	93.5	8.2	○
実施例 8	カヤホ-PPASリキット*	10	UA5605	リュウコフア-FTSリキット*	0.5	29.9	91.4	8.25	○
実施例 9	塗工液 A の塗布なし	—	UA5605	リュウコフア-FTSリキット*	4.0	23.7	95.5	8.16	○
実施例 10	—	—	AS-2	リュウコフア-FTSリキット*	4.0	15.5	94.1	8.09	△
比較例 1	—	—	X-37	リュウコフア-FTSリキット*	4.0	7.4	94.7	7.58	○
比較例 2	—	—	UA5605	カヤホ-PPASリキット*	4.0	塗工液 B が塗工不能			
比較例 3	—	—	UA5605	リュウコフア-NSリキット*	4.0	16.9	90.4	7.67	×
比較例 4	—	—	UA5605	ユビテックス BAC リキット*	4.0	28.6	88.7	7.88	×
比較例 5	—	—	UA5605	—	—	30.1	88.0	8.28	○
比較例 6	カヤホ-PPASリキット*	10	UA5605	—	—	30.1	88.5	8.26	○

表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 10 の本発明のインクジェット記録媒体では、インク受理層表面の光沢感と白色度が共に高く、印字濃度、インク吸収性、及び記録画像耐光性のいずれの点でもバランスが良く、良好であることが実証された。一方、最外層のインク受理層に非カチオン性顔料のみを含有する比較例 1 では、白色度は高いものの十分な光沢感が得られず、最外層のインク受理層にカチオン性顔料と共にアニオン性蛍光増白剤を含有する比較例 2 及び比較例 3 では、インク受理層塗工液の増粘が著しく塗工不能となりインクジェット記録媒体が得られないか、得られても記録画像の耐光性が劣る。最外層のインク受理層にカチオン性顔料と共にビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型以外のカチオン性蛍光増白剤を含有する比較例 4 と、最外層のインク受理層にカチオン性ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤を含有しない比較例 5 及び比較例 6 では、いずれも光沢感が高いものの十分な白色度が得られない。特に比較例 4 の場合には記録画像の耐光性が劣っている。これらの結果は本発明の有効性を実証するものである。

産業上の利用可能性

本発明のインクジェット記録媒体は、白色度が高い上光沢感が高く高品位であるのみならず、インクジェット記録特性に優れ、しかも記録画像の耐光性も良好である。

請 求 の 範 囲

1. 顔料と結着剤から構成されるインク受理層を支持体上に少なくとも1層以上設けたインクジェット記録媒体であって、前記インク受理層のうち、少なくとも最外層のインク受理層中の前記顔料がカチオン性顔料であると共に、該インク受理層中にカチオン性ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体型蛍光増白剤が含有され、表面の白色度がJ I S P 8 1 4 8 に定められるI S O白色度として90%以上であることを特徴とするインクジェット記録媒体。
2. 表面の光沢度がJ I S Z 8 7 4 1に定められる20度鏡面光沢度として15%以上である、請求の範囲第1項に記載されたインクジェット記録媒体。
3. 前記最外層のインク受理層におけるカチオン性顔料がアルミナ化合物である、請求の範囲第1項又は第2項に記載されたインクジェット記録媒体。
4. 前記最外層のインク受理層における結着剤がポリビニルアルコールを含有する、請求の範囲第1項～第3項の何れかに記載されたインクジェット記録媒体。
5. 前記支持体が透気性であると共に、前記最外層のインク受理層が凝固法キャストコート法によって設けられた光沢を有するインク受理層である、請求の範囲第1項～第4項の何れかに記載されたインクジェット記録媒体。
6. 前記最外層のインク受理層におけるアルミナ化合物が γ 型結晶形アルミナである、請求の範囲第3項～第5項の何れかに記載されたインクジェット記録媒体。
7. 前記最外層のインク受理層における γ 型結晶形アルミナの平均粒子径が1.0 μm ～3.5 μm である、請求の範囲第6項に記載されたインクジェット記録媒体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-79967 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 22 March, 1994 (22.03.94), Claims; Par. Nos. [0016] to [0021], [0027], [0031]; examples (Family: none)	1-7
Y	EP 707977 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA, NEW OJI PAPER CO., LTD.), 20 October, 1996 (20.10.96), Full text & US 5741584 A & DE 69510748 E & JP 8-207431 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
07 October, 2003 (07.10.03)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2003 (21.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10273

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-230311 A (Canon Inc.), 10 September, 1996 (10.09.96), Claims; Par. Nos. [0021] to [0026], [0039] to [0041]; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 11-20302 A (Konica Corp.), 26 January, 1999 (26.01.99), Examples (Family: none)	1-7
Y	JP 2001-1643 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; examples (Family: none)	1-7
Y	WO 99/67317 A1 (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.), 29 December, 1999 (29.12.99), Full text & US 6426382 B1 & EP 1127087 A1 & JP 2002-518568 A	1-7
E,X	JP 2003-285535 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 07 October, 2003 (07.10.03), Claims; Par. Nos. [0033], [0059]; examples (Family: none)	1-4, 6, 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-79967 A(三菱製紙株式会社) 1994. 03. 22, 特許請求の範囲, 【0016】 ~ 【0021】, 【0027】, 【0031】, 実施例(ファミリーなし)	1-7
Y	EP 707977 A1(CANON KABUSHIKI KAISHA, NEW OJI PAPER CO., LTD.) 1996. 10. 20, FULL TEXT &US 5741584 A &DE 69510748 E &JP 8-207431 A	1-7
Y	JP 8-230311 A(キャノン株式会社) 1996. 09. 10, 特許請求の範囲, 【0021】 ~ 【0026】, 【0039】 ~	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 10. 03

国際調査報告の発送日

21. 10. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

2H

9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	【0041】 , 実施例(ファミリーなし)	
Y	JP 11-20302 A(コニカ株式会社) 1999. 01. 26, 実施例(ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2001-1643 A(大日本印刷株式会社) 2001. 01. 09, 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-7
Y	WO 99/67317 A1(CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) 1999. 12. 29, FULL TEXT &US 6426382 B1 &EP 1127087 A1 &JP 2002-518568 A	1-7
E, X	JP 2003-285535 A(三菱製紙株式会社) 2003. 10. 07, 特許請求の範囲, 【0033】 , 【0059】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7